Beiträge

zur

Kenntniss des Glycocolläthers.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Königlichen Friedrich-Alexander-Universität

zu

Erlangen

eingereicht

von

Franz Goebel

aus Hildesheim (Hannover).

Braunschweig,

Druck und Papier von Friedrich Vieweg und Sohn.

1887.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0213

Die Chemie der letzten zwanzig Jahre hat sich vorwiegend damit beschäftigt, einerseits neue Körper auf synthetischem Wege aufzubauen, andererseits noch unbekannte, natürlich oder künstlich erhaltene Stoffe durch Abbau aufzuklären. Die Folge davon war, dass zahlreiche Verbindungen, falls ihre Natur nur einigermaassen erkannt war, nicht weiter untersucht worden sind, selbst wenn dieselben, sei es in rein theoretischer, sei es in physiologischer oder anderer Beziehung, ganz besonderes Interesse beanspruchen durften. Erst in der neuesten Zeit hat man wieder damit begonnen, einer Reihe dieser sogenannten „längstbekannten Substanzen" erneute Aufmerksamkeit zu schenken, und zwar vor allen Dingen denjenigen Körpern, welche bei dem Aufbau des pflanzlichen und thierischen Organismus offenbar eine grosse Rolle spielen. Viele neue, zum Theil ganz überraschende Entdeckungen haben schon heute den Erfolg solcher Bemühungen gelohnt. Um nur ein Beispiel hierfür anzuführen, so galt die Citronensäure gewiss als eine gut studirte Substanz, und Vitriolöl hat man sicher jederzeit auf zu untersuchende Körper einwirken lassen, so lange man über ihre Natur im Unklaren war. Trotzdem ist es erst eine Errungenschaft der jüngsten Zeit, dass von Pechmann lehrte, Citronensäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Ameisensäure und die theoretisch so interessante Acetondicarbonsäure zu spalten.

Die Untersuchung keiner derartigen Verbindung hat aber wohl eine solche Fülle von neuen und überraschenden Resultaten zu Tage gefördert, als die Wiederaufnahme der Untersuchungen des altbekannten Leimzuckers. Ich erinnere nur an die Entdeckung der fetten Diazokörper, welche nicht nur das Dasein einer lange nicht für existenzfähig gehaltenen Classe von organischen Verbindungen ins Leben gerufen hat, sondern auch auf eines der dunkelsten und verwickeltsten Gebiete der organischen Chemie, auf die Proteïnstoffe, neues Licht zu verbreiten beginnt, ferner an die Auffindung des lange gesuchten Diamids in neuester Zeit. Und doch ist das Glycocoll schon seit 67 Jahren bekannt. Man hat es aus vielen natürlich vorkommenden Stoffen abgeschieden und künstlich darstellen können; man weiss, dass das Glycocoll ein Abkömmling der Essigsäure ist, in welcher ein Atom des Methylwasser-

stoffs durch Amid vertreten ist, und stellt es als Prototyp aller Amidosäuren hin, weil es die Fähigkeit im umfangreichsten Maasse besitzt, mit Basen, Säuren und Salzen Verbindungen einzugehen.

Trotz alledem war man der Enträthselung zahlreicher eigenthümlicher physikalischer und chemischer Eigenschaften dieser Substanz niemals näher gekommen. Man kannte weder seine eigene Moleculargrösse, noch diejenige seiner Verbindungen. Es musste, seiner Abstammung gemäss, als eine Säure aufgefasst werden, und doch schienen sich der Darstellung der gewöhnlichen Derivate, welche die Säurenatur eines organischen Körpers documentiren, wie der Aether, des Amids, aussergewöhnliche Schwierigkeiten entgegen zu stellen. Die schön krystallisirende Substanz setzte den üblichen Reactionen einen hartnäckigen Widerstand entgegen, welcher mit der Definition des Glycocolls als Amidoessigsäure nicht unmittelbar in Einklang zu bringen war. Wir begegnen daher schon frühzeitig [1]) der Vermuthung, dass das Glycocoll eine Vereinigung von wenigstens zwei Molecülen Amidoessigsäure repräsentire, welche mit Hülfe des fünfwerthig gewordenen Stickstoffs der Amidogruppe zu einem ammonsalzartigen Körper verbunden seien. Welche Moleculargrösse dieser Säure nun in der That zukommt, lässt sich nicht entscheiden, da dieselbe erst unter völliger Zersetzung bei unverhältnissmässig hoher Temperatur schmilzt. Es schien deshalb höchst wünschenswerth, Derivate dieser Säure darzustellen, deren Moleculargrösse zunächst festgestellt werden konnte, deren Eigenschaften aber, falls ihr Molecül der einfachen Zusammensetzung der Amidoessigsäure wirklich entsprach, wesentlich andere sein mussten, als die der complicirter zusammengesetzten, als Glycocoll bekannten Substanz.

In die Annahme, dass das freie Glycocoll ein Derivat des fünfwerthigen Stickstoffs repräsentire, dass also zwei Molecüle Amidoessigsäure sich mit einander zu dem Körper, den wir als Glycocoll kennen, vereinigt hätten, ist die weitere mit eingeschlossen, dass eine derartige Verbindung durch starke Mineralsäuren, durch welche ja gut charakterisirte Säuresalze entstehen, bereits wieder gespalten werde, dass also dem salzsauren Glycocoll die einfache Zusammensetzung $HCl.NH_2.CH_2.COOH$ wirklich zukomme. Indessen lassen die Eigenschaften der schon frühzeitg studirten Säuresalze zunächst noch keine Veränderung des Charakters erkennen, welcher uns in der freien Amidoessigsäure entgegentritt. Es schien deshalb angezeigt, nach anderen Derivaten zu suchen, und es konnte nichts näher liegen, als dass eine Substanz, welche ein Carboxyl enthält, auch ein Amid, auch Aether liefern müsse, welch' letztere namentlich, ihren gewöhnlichen physikalischen Eigenschaften gemäss, mehr zu der Hoffnung berechtigen

[1]) Strecker, Ann. Chem. Pharm. **65**, 130.

durften, durch Bestimmung der Dampfdichte die Moleculargrösse eines unmittelbaren Derivates der Amidoessigsäure zu ermitteln.

Curtius, welcher im Jahre 1881 von Neuem die Aufmerksamkeit auf die Amidoessigsäure lenkte, hat denn auch, nachdem er sich zuerst mit der Reingewinnung der Verbindung und ihrer genaueren allgemeinen Charakteristik beschäftigt hatte, zunächst sich bemüht, einen Aether dieser Säure zu gewinnen.

Angaben über einen Glycocoläther fanden sich allerdings schon 18 Jahre früher in der Literatur vor.

v. Schilling[1]) stellte im Jahre 1863 die ersten Versuche an, um ein Alkoholradical in das Glycocoll einzuführen. Es gelang ihm dieses durch Erhitzen von Glycocoll, Jodäthyl und absolutem Alkohol in zugeschmolzenen Röhren bei 100 bis 120°. Aus den Reactionsproducten isolirte er das jodwasserstoffsaure Salz eines einfach äthylirten Glycocolls. Dieses wurde mit Silberoxyd in der Kälte zerlegt, worauf eine noch silberhaltige, alkalisch reagirende Verbindung über Schwefelsäure auskrystallisirte.

Diese krystallinische Silberverbindung lieferte nach dem Entfernen des Silbers durch Schwefelwasserstoff, durch Verdunsten im Vacuum, eine alkalisch reagirende Base in durchscheinenden Kryställchen, welche mit Platinchlorid eine krystallisirbare Verbindung ergab. Als er dagegen die vom Silber befreite Lösung auf dem Wasserbade eindampfte, schied sich wieder Glycocoll aus.

Kraut und Hartmann[2]) haben diese Versuche v. Schilling's wiederholt. Sie zerlegten die oben beschriebene jodwasserstoffsaure Verbindung des Glycinäthers von v. Schilling durch Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Silberoxyd. Hierbei destillirte Alkohol über, und der Rückstand erwies sich nach der Beseitigung des Silbers als Glycocoll. Kraut und Hartmann zogen daraus den Schluss, dass der Glycinäther nur in Verbindung mit Säuren beständig sei. Dass hier wirklich Glycinäther, nicht etwa Aethylglycocoll vorlag, erklärten sie aus dem leichten Zerfalle der Base beim Kochen mit Silberoxyd in Alkohol und Glycocoll. Dieselbe jodwasserstoffsaure Verbindung wurde von v. Schilling, Kraut und Hartmann durch Einwirkung von Jodmethyl auf Glycin bei Gegenwart von absolutem Aethylalkohol erhalten. v. Schilling, welcher diesen Weg zur Darstellung des Glycocollmethyläthers einschlug, vermuthete mit Recht, dass die erhaltene jodwasserstoffsaure Verbindung, die dieselbe empirische Zusammensetzung ergab, wie die aus Jodäthyl, Glycin und absolutem Aethylalkohol erhaltene, der jodwasserstoffsaure Methyläther eines ausserdem am Stickstoffatom einfach methylirten Glycins sein müsse;

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **127**, 97.
[2]) Ibid. **133**, 100 ff.

Kraut und Hartmann wiesen indessen später nach, dass beide Verbindungen identisch und zwar jodwasserstoffsaurer Glycocoläthyläther seien, indem bei der Einwirkung von Jodmethyl auf absoluten Aethylalkohol zunächst Umsatz in Jodäthyl und Methylalkohol eintritt.

Zur Identificirung dieser beiden Verbindungen des Aethylglycins und jenes postulirten Dimethylglycins diente ihnen die salzsaure Verbindung, welche sie durch Umsetzung des jodwasserstoffsauren Salzes mit Chlorsilber darstellten. Sie geben ferner auch an [1]), das salpetersaure Salz in krystallinischem Zustande erhalten zu haben.

Während aus Jodäthyl und freiem Glycocoll unzweifelhaft Salze von Glycinäthyläther erhalten wurden, gelang es niemals, durch Einwirkung von Jodalkylen auf Glycinsilber, ein gewiss sehr nahe liegender Versuch, Glycocoläther oder ein Salz desselben darzustellen. Vielmehr verlief die Einwirkung des Jodalkyls auf Glycinsilber derart, dass zwar auch die Carboxylgruppe, meistens aber gleichzeitig die beiden Wasserstoffatome der Amidgruppe alkylirt wurden, und diese Verbindungen ausserdem noch ein Molecül Jodalkyl addiren konnten. Auf diese Weise stellte Kraut, durch Einwirkung von Jodäthyl auf Glycinsilber, den Aethyläther des diäthylirten Glycocolls, und die Verbindung dieses Körpers mit Jodäthyl dar [2]). Aus Glycinsilber und Methyljodid wurde von demselben das Jodid des Betaïn erhalten.

Auch Heintz [3]) ist es nicht gelungen, durch Einwirkung von Jodäthyl auf Glycocoll-Silber, Kupfer oder Blei einen Aether des Glycocolls darzustellen. Ebenso wenig [4]) glückte es aber diesem Forscher, durch Einwirkung von Jodäthyl auf freies Glycocoll dasjenige krystallisirende Product zu erhalten, welches v. Schilling [5]) als Glycocoläther beschrieben hatte.

Bis zum Jahre 1876 waren demnach von Kraut und Hartmann von Glycocolläther derivaten die salzsaure, jodwasserstoffsaure und salpetersaure Verbindung des Aethyläthers untersucht worden, während v. Schilling den freien Glycocoläther als krystallisirte, alkalisch reagirende Verbindung beobachtete, aber niemals analysirte. Kraut und Hartmann gelang die Darstellung des freien Aethers aus den Salzen nicht, und ebenso wenig war es, wie gesagt, Heintz gelungen, den Schilling'schen Versuch, den freien Aether darzustellen, mit Erfolg zu wiederholen.

Im Jahre 1882 nahm Curtius die Versuche zur Darstellung des Glycocolläthers von Neuem auf. Derselbe hatte nämlich die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycocollsilber näher studirt und gefunden, dass dabei, neben der Bildung von Hippursäure, noch eine ähnliche

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **133**, 103. Anmerkung.
[2]) Ibid. **182**, 172, 176.
[3]) Ibid. **146**, 220.
[4]) Ibid. **146**, 223.
[5]) Ibid. **128**, 100.

complexe Reaction verlaufe — hier natürlich unter Bildung mannigfaltiger zusammengesetzter Säuren — wie dieses bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Glycocollsilber ja auch der Fall ist. Das Glycinsilber scheint sich also in der That nicht dazu zu eignen, die Einführung von Alkylen respective Acidylen in einfacher, übersichtlicher Weise zu gestatten. Dasselbe hatte Heintz[1]) vom Kupfer und Blei, Dessaignes[2]) vom Zinksalz des Glycocolls nachgewiesen. Offenbar hat dieser complicirte Verlauf jener Reaction seinen Grund darin, dass die erwähnten Metalle, namentlich Silber, nicht Wasserstoffatome im Carboxyl, sondern im Amid des Glycins substituiren.

Curtius bemühte sich deshalb, ein Alkalisalz des Glycocolls zu gewinnen, weil man erwarten durfte, dass Natrium oder Kalium jedenfalls die Carboxylgruppe befriedigen würden, Glycinkalium also der Einwirkung von Jodalkylen unterworfen, mit grösserer Wahrscheinlichkeit normalen Glycocolläther entstehen lassen würde, wie die am Stickstoff substituirten Verbindungen des Glycocolls mit Schwermetallen.

Indessen ergab sich die merkwürdige Thatsache, dass von den Salzen des Glycocolls weder die mit Natrium und Kalium, noch mit Baryum, noch mit Thallium im krystallinischen Zustande erhalten werden konnten[3]), ja dass sogar das Zinksalz[4]), dessen Element den Schwermetallen beträchtlich näher steht, in wässeriger Lösung durch Kochen schon wieder in seine Componenten zerfällt, Beobachtungen, welche früher von Horsford[5]) und Dessaignes[6]) gemachten direct widersprachen. Da demnach keine für die Einwirkung von Jodmethyl im gewünschten Sinne geeigneten Salze des Glycocolls erhalten werden konnten, die freien Aether ferner nach der Beobachtung von v. Schilling sowohl, wie von Kraut und Hartmann ausserordentlich unbeständiger Natur sein sollten, so versuchte Curtius die Amidogruppe des Glycocolls zunächst durch ein möglichst einfach zusammengesetztes Säureradical zu schützen, um durch Aetherificirung des nun erhaltenen Acidylglycins einen substituirten Glycinäther darzustellen, dessen Eigenschaften einerseits dem nicht substituirten Glycinäther in manchen Beziehungen nahe stehen mussten, von welchem man andererseits aber eventuell durch nachträgliche Eliminirung des sauren Substitutes zum freien Glycinäther selbst gelangen konnte.

Curtius stellte deshalb zunächst das schon von Kraut und Hartmann[7]) aus Glycinsilber und Acetylchlorid nach Analogie der

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **146**, 224.
[2]) Ibid. **87**, 225.
[3]) Journ. f. pr. Chem. **26**, 158.
[4]) Ibid. **26**, 162.
[5]) Ann. Chem. Pharm. **60**, 33.
[6]) Ibid. **82**, 236.
[7]) Ibid. **133**, 105.

Dessaignes'schen Hippursäuresynthese aus Glycinzink und Benzoylchlorid gewonnene Acetylglycocoll von Neuem dar. Nachdem sich indessen dabei ergeben hatte, dass auch hier das Silbersalz des Glycins einen zum grössten Theil sehr complexen Verlauf der Reaction bewirkte, gelang es ihm in der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf freies Glycocoll eine sehr bequeme Methode zur leichten und ergiebigen Darstellung von Acetylglycin aufzufinden. Unterwarf man letzteres nun der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure, so war zu erwarten, dass die jetzt geschützte Amidogruppe des Glycins eine glatte Bildung von Acetamidoessigäther gestatte, während man bei dem analogen Versuche mit freiem Glycin noch zweifelhaft sein konnte, ob die Einwirkung eines Gemisches von Alkoholen und Mineralsäuren nicht in ähnlicher Weise wieder eine gleichzeitige Alkylirung am Stickstoff veranlassen würde, wie dieses ja bei der Einwirkung von Jodalkylen auf Glycinsilber oder auf freies Glycin thatsächlich der Fall ist. Letzterer Versuch, das Glycin und überhaupt eine Amidosäure auf dem so selbstverständlich gegebenen Wege mit Alkohol und Mineralsäuren zu ätherificiren, scheint merkwürdiger Weise vor dem Jahre 1882 niemals gemacht worden zu sein, obwohl derselbe in jedem Falle unmittelbar und quantitativ, wie aus den späteren Beobachtungen von Curtius hervorgeht, hätte zum Ziele führen müssen.

Eines einzigen, leider unverstandenen und von späteren Forschern unbemerkt gebliebenen alten Versuches von Horsford[1]) wird im Weiteren noch gedacht werden.

Der Versuch, Acetylglycin auf dem erwähnten Wege zu ätherificiren, gelang vollkommen.

Die Acetursäureäther wurden von Curtius als unzersetzt siedende, krystallinische Substanz erkannt und beschrieben[2]). Letztere Thatsache legte die Vermuthung nahe, dass auch die Aether des Glycocolls selbst, wenn es einmal gelang dieselben im freien Zustande darzustellen, viel grössere Beständigkeit besitzen würden, als man nach jener einzigen vorher erwähnten Beobachtung von v. Schilling erwarten musste. Die Aether der Hippursäure, des Benzoylglycocolls, sieden unter völliger Zersetzung, die des Acetylglycocolls dagegen destilliren bei gewöhnlichem Luftdrucke unverändert über, von dem Glycocolläther selbst durfte man ein Gleiches erwarten.

Um die Acetylgruppe aus diesen Aethern wieder zu eliminiren, erhitzte Curtius die salzsaure, alkoholische Lösung derselben und fand, dass hierbei in der That die Verbindung nach der Gleichung:

$$CH_3.CO.NH.CH_2.COO.C_2H_5 + C_2H_5.OH + HCl = HCl.NH_2.CH_2.COO.C_2H_5 + CH_3.COO.C_2H_5$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 60, 20.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 1664.

ein Molecül Alkohol aufnahm, die Acetylgruppe als Essigäther abgespalten wurde, und nach dem Eindampfen die berechnete Menge an salzsaurem Glycinäther zurückblieb.

Dieser Körper war identisch mit dem von Kraut aus Glycocoll, Jodäthyl und Alkohol, und Umsatz des jodwasserstoffsauren Salzes mittelst Chlorsilber erhaltenen Productes von der Zusammensetzung:

$$C_4H_9NO_2 . HCl$$ [1]).

Nach diesen Resultaten lag nichts näher, als das Glycocoll selbst mit Alkohol und Salzsäure zu ätherificiren, Versuche, welche vollständig und ausserordentlich leicht zum Ziele geführt haben, ja es ergab sich, dass man nur das so bequem zu erhaltende salzsaure Glycocoll in Alkohol zu suspendiren und Salzsäuregas einzuleiten brauchte, um salzsauren Glycocolläther, je nach der Natur des angewandten Alkohols, in berechneter Menge zu erhalten.

Curtius brachte eine concentrirte Lösung dieser salzsauren Verbindungen mit der berechneten Menge Silberoxyd zusammen, schüttelte die Lösung mit Aether aus und erhielt nach dem Trocknen mittelst kohlensauren Kalis und Verdunsten des Aethers durch trockene Luft, ein farbloses, stark basisches, flüchtiges Oel von eigenthümlichem, an Cacao erinnerndem Geruch [2]). Wurde dasselbe mit sehr verdünnter Salzsäure eingedampft, so resultirte salzsaurer Glycocolläther vom Schmelzpunkt 144° ohne Nebenproducte. Es war somit ein Beweis dafür geliefert, dass die mittelst Silberoxyd abgeschiedene Base in der That ein Glycocoll repräsentirte, in welchem an Stelle von einem Wasserstoffatom Aethyl getreten war. Die Methode, dieses Oel aus der salzsauren Verbindung abzuscheiden, wurde später dadurch beträchtlich verbessert [3]), dass man die Gegenwart von Wasser völlig ausschloss, indem salzsaurer Glycinäther mit Silberoxyd in trockenem Aether suspendirt, einige Stunden geschüttelt, filtrirt und die ätherische Lösung über Baryumoxyd getrocknet wurde. Der Siedepunkt der Base lag bei 149°.

Da ein von Heintz [4]) aus Chloressigsäure und Aethylamin dargestelltes Monoäthylglycocoll ganz andere Eigenschaften besitzt, indem dasselbe in zerfliesslichen Blättern krystallisirt, die über 160° unter Zersetzung schmelzen, so durfte man annehmen, dass das erhaltene Oel wirklich Glycinäthyläther sei, trotzdem diese Verbindung gänzlich verschieden von dem von v. Schilling als Glycinäthyläther beschriebenen Körper war, sowohl was dessen physikalische Eigenschaften, als auch dessen chemisches Verhalten betrifft.

---

[1]) Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 144°, und nicht bei 137°, wie von Kraut angegeben wurde.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 754.

[3]) Ibid. **17**, 957. Anmerkung.

[4]) Ann. Chem. Pharm. **129**, 35; **132**, 1.

Die Annahme Kraut's[1]), dass die Aether des Glycocolls, aus ihren Verbindungen mit Säuren abgeschieden, sofort in Glycocoll und den betreffenden Alkohol zerfallen, konnte Curtius keineswegs bestätigen. Der freie Glycinäther schien zwar eine unbeständige Verbindung zu sein, er zersetzte sich indessen nicht unter Rückbildung von Glycocoll bei Gegenwart von Wasser, sondern zerfiel nach der Gleichung

$$NH_2 . CH_2 . COO . C_2H_5 = NH . CH_2 . CO + C_2H_5 . OH$$

in Glycocollanhydrid und Alkohol.

Ausserdem wurde bei dieser Zersetzung noch das Auftreten einer stickstoffreichen, in kaltem Wasser schwer löslichen, hoch schmelzenden Base beobachtet, welche die Biuretreaction giebt.

Curtius brach diese Untersuchung im Sommer ab, nachdem er durch Einwirkung von salpetrigsaurem Natrium auf salzsauren Glycinäther Diazoessigäther erhalten hatte und nun seine Aufmerksamkeit ganz dem Studium des ersten Repräsentanten einer bis dahin nicht für existenzfähig gehaltenen Classe von Verbindungen zuwandte.

In Folge dessen veranlasste mich vor einiger Zeit Herr Dr. Curtius, die unterbrochenen Untersuchungen des freien Glycocolläthers wieder aufzunehmen, um die Zusammensetzung dieser noch nicht analysirten Verbindung festzustellen und vor allen Dingen die Moleculargrösse dieses Glycocollderivats zu erforschen, welch letzteres um so grösseres Interesse beanspruchte, als man bis dahin noch keine unzersetzt siedende Verbindung des Glycins kennen gelernt hatte, welche dieses Experiment gestatten konnte.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 177, 267.

Darstellung von salzsaurem Glycocoll aus Hippursäure.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung von salzsaurem Glycocoll überliess mir Herr Dr. Curtius eine grössere Menge reiner Hippursäure, welche bekanntlich beim Erhitzen mit Mineralsäuren in Benzoesäure und das entsprechende Säure-Salz des Glycocolls zerfällt. Folgendes Verfahren erwies sich hierbei als das zweckmässigste: In einem grossen Kolben wurden 500 g Hippursäure mit 2 Liter concentrirter, reiner Salzsäure 12 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit ist die Operation vollständig beendet. Ein grosser Ueberschuss von Salzsäure ist nothwendig, um die nach einigem Kochen sich ölig ausscheidende Benzoesäure wieder grösstentheils in Lösung zu bringen. Bei geringerer Flüssigkeitsmenge sammelt sich letztere in geschmolzenem Zustande als dunkel gefärbte, dichte Schicht auf der Oberfläche der wässerigen Lösung an und veranlasst häufig ein derartiges Stossen des Kolbeninhalts, dass unter Umständen der ganze Inhalt mit einem Male explosionsartig herausgeschleudert werden kann. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Benzoesäure abfiltrirt, letztere zerkleinert und mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen.

Das erhaltene Filtrat wird auf etwa $^1/_2$ Liter eingedampft und behufs Entfernung noch vorhandener, gelöster Benzoesäure mit Aether ausgeschüttelt. Die vom Aether getrennte Lösung wird weiter auf dem Wasserbade concentrirt, bis dieselbe in der Wärme anfängt, fest zu werden. Man lässt nun einige Stunden erkalten, presst den festen Krystallkuchen von salzsaurem Glycin in einem Trichter über Glaswolle gut ab und wäscht mit absolutem Alkohol zwei bis drei Mal aus. Das schneeweisse, grob krystallisirte Product besteht aus ganz reinem salzsaurem Glycin.

Die Mutterlauge liefert nach dem Eindampfen bei der angegebenen weiteren Behandlung wiederholt neue Mengen an salzsaurem Glycin, welche durch Waschen mit absolutem Alkohol sofort rein erhalten werden können. Erst die letzten sehr geringen Mengen Mutterlauge werden dunkelroth gefärbt. Aus denselben können aber immer wieder, falls man das Eindampfen jedesmal nur so weit treibt, bis ein Tropfen Flüssigkeit an einem Glasstabe nach dem Herausnehmen eben

krystallinisch erstarrt, kleine Mengen an reiner Substanz gewonnen werden, da alle Verunreinigungen durch Alkohol von den Krystallen vollständig entfernt werden.

Die Ausbeute beträgt bis zu 90 Proc. der Theorie.

Darstellung von salzsaurem Glycinäther aus salzsaurem Glycocoll.

Zur Darstellung von salzsaurem Glycinäther aus dem so erhaltenen salzsauren Glycin eignet sich am besten folgendes Verfahren: 100 g fein zerriebenes Salz werden in etwa $^1/_2$ Liter absolutem Alkohol suspendirt, und so lange getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet, bis sich das salzsaure Glycin völlig gelöst hat. Das Auflösen unterstützt man durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Sobald die Auflösung eingetreten ist, ist auch die Aetherificirung vollständig beendet. Beim Abkühlen erstarrt die alkoholische Lösung völlig zu einer festen Masse weisser Krystallnadeln. Dieselben werden über Glaswolle abgepresst, zweimal mit wenig kaltem absolutem Alkohol ausgewaschen, auf Thontellern an der Luft getrocknet und schliesslich auf dem Wasserbade in einer geräumigen Porcellanschale von jeder Spur noch anhaftender Salzsäure befreit. Die alkoholischen Mutterlaugen erstarren nach dem Eindampfen von Neuem und vervollständigen die Ausbeute an salzsaurem Glycinäther derart, dass man dieselbe als nahezu der theoretischen Menge entsprechend bezeichnen kann.

Ebenso verfährt man zur Darstellung des salzsauren Glycocollmethyläthers, nur dass man statt des Aethylalkohols überall Methylalkohol anwendet.

Die Eigenschaften beider Körper, sowohl des salzsauren Glycocoll-äthyl- als auch Methyläthers, sind schon von Curtius [1]) beschrieben, ebenso die Zusammensetzung der Verbindungen analytisch festgestellt worden [2]). Hinzufügen kann ich, dass der Methyläther ebenso wie der Aethyläther ein in Wasser leicht lösliches Platinsalz liefert. Beide Platinsalze scheiden sich in orangegelben, grossen, dicken, tafelförmigen Krystallen aus, welche ziemlich viel Krystallwasser enthalten. Ich habe dieselben in Folge ihrer grossen Löslichkeit in Wasser und Alkohol nicht in einen zur Analyse geeigneten Zustand überführen können. Das Platinsalz des Aethyläthers schmolz bei 211 bis 212°.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 754.

[2]) Curtius, Habilitationsschrift 1886, S. 17. Der Schmelzpunkt des salzsauren Methyläthers ist dort irrthümlich zu 195° statt 175° angegeben worden.

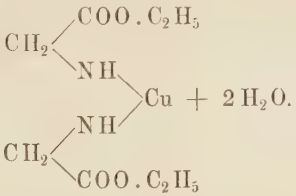
Ueber die Stellung des Alkyls im Glycinäther.

Obwohl in der Entstehung von Diazoessigäther aus den beschriebenen Verbindungen ein directer Beleg dafür zu liegen scheint, dass bei der Einwirkung von Alkohol auf salzsaures Glycocoll die Carboxylgruppe wirklich alkylirt wird, da eine Wanderung des Alkyls aus der Amidogruppe zum Carboxyl bei diesem Processe höchst unwahrscheinlich scheinen muss, war es doch wünschenswerth, wo möglich weitere Beweise für die Stellung des Alkyls in diesen Verbindungen zu erbringen.

Da in den Verbindungen des Glycocolls mit Schwermetallen, von welchen eine grosse Reihe bekannt ist, das Metall höchst wahrscheinlich Wasserstoffatome des Amids ersetzt, da ja, wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, Curtius[1]) nachgewiesen hat, dass Salze des Glycins mit Metallen der Alkalien und alkalischen Erden überhaupt nicht existiren, war zu erwarten, dass die Glycinäther sich mit Silber, Kupfer und ähnlichen Elementen vereinigen könnten. Diese Vermuthung wurde sofort bestätigt, indem Aether-Kupfersalze entstehen, wenn man salzsauren Glycinäther mit Kupferoxydhydrat behandelt.

Salzsaurer Glycinäther wird mit einem Ueberschusse von frisch gefälltem $Cu(OH)_2$ längere Zeit gekocht. Das dunkelblau gefärbte Filtrat hinterlässt beim Eindampfen auf dem Wasserbad und schliesslich im Vacuum himmelblaue, warzenförmige Krystalldrusen, welche durch Umkrystallisiren aus kaltem Wasser gereinigt wurden.

Glycinäthylätherkupfer:



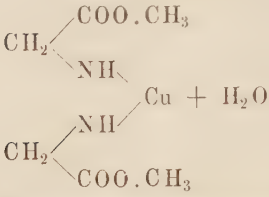
Krystallisirt aus Wasser in ultramarinblauen Tafeln, welche bei 120° anfangen Wasser zu verlieren. Bei 165° war das Salz erst wasserfrei, oberhalb dieser Temperatur tritt Zersetzung ein. Die Verbindung ist schon in kaltem Wasser leicht löslich.

0,165 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben bis 165° erhitzt 0,0180 g H_2O und nach dem Glühen 0,04 g CuO, entspricht 0,034 g Cu.

Berechnet auf die Formel $C_8H_{16}N_2O_4Cu + 2H_2O$:		Gefunden:
	Proc.	Proc.
Cu = 63,4	20,89 Cu	20,60 Cu
$2H_2O$ = 36	11.53 H_2O	10,96 H_2O

[1]) loc. citati.

Glycinmethylätherkupfer:



Krystallisirt aus Wasser in himmelblauen Nadeln, welche bei 100° anfangen Wasser zu verlieren und bei 150° wasserfrei sind. Ueber 150° tritt Zersetzung ein. Die Krystalle sind in kaltem Wasser leicht löslich.

0,290 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben bis 150° erhitzt 0,0250 g H_2O und nach dem Glühen 0,09 g CuO, entsprechend 0,0718 g Cu.

Berechnet auf die Formel $C_6H_{12}N_2O_4Cu + H_2O$:		Gefunden:
	Proc.	Proc.
Cu = 63,4	24,63 Cu	23,76 Cu
H_2O = 18	6,99 H_2O	8,62 H_2O.

Aus der Bildung dieser Kupfersalze geht hervor, dass die Aether des Glycins wie das Glycocoll selbst die Fähigkeit besitzen, sich ausser mit Säuren auch mit Basen zu vereinigen. Die letztere Eigenschaft spricht sowohl dafür, dass die Substitution durch Schwermetalle im Glycocoll selbst in der Amidgruppe stattfindet, als auch, dass salzsaures Glycin durch Alkohol wirklich im Carboxyl äthylirt wird.

Für den letzteren Umstand habe ich noch einen weiteren Beweis dadurch zu erbringen versucht, dass salzsaurer Glycinäther mit Basen der Destillation unterworfen wurde.

Glycocoll liefert bei der Destillation mit Aetzbaryt bekanntlich neben Kohlensäure nicht unbeträchtliche Mengen von Methylamin. Dieser Zerfall in Methylamin und Kohlensäure ist indessen keineswegs ein glatter. Es entstehen neben viel Ammoniak, auch hochsiedende, roth gefärbte Basen, welche unerträglichen Geruch besitzen. Falls das äthylirte Glycocoll analoge Reaction zeigte, musste, wenn die Aethylirung sich am Stickstoff vollzogen hatte, nach der Gleichung:

$$C_2H_5.NH.CH_2.COOH = C_2H_5.NH.CH_3 + CO_2,$$

d. h. Aethylmethylamin, entstehen. Lag aber wirklich Glycinäther vor, so durfte man erwarten, dass die Reaction nach der Gleichung:

$$NH_2.CH_2.COO.C_2H_5 = NH_2.CH_2.C_2H_5 + CO_2$$

verlaufen, demnach Propylamin überdestilliren würde. Das Experiment hat die letztere Vermuthung vollkommen bestätigt.

Glycinäthylätherchlorhydrat zerfällt, mit wasserfreier Soda destillirt, unter Abscheidung von Chlornatrium in Normal-Propylamin und Kohlensäure.

Trockener salzsaurer Glycocoläthyläther wird mit der vierfachen Menge wasserfreier Soda innig gemengt und in einer Retorte der trockenen Destillation unterworfen. Schon bei sehr gelindem Erhitzen destillirten in die gekühlte Vorlage beträchtliche Mengen einer öligen, aminartig riechenden Flüssigkeit über. Man setzt die Operation so lange fort, bis die weisse Masse in der Retorte roth geworden ist, eine Farbenwandlung, welche sich von aussen her durch die ganze Menge der Substanz allmälig vollzieht. In Folge der mit übergehenden Kohlensäure erstarrt das Oel in der Vorlage zu einer weissen, krystallinischen Masse, welche das kohlensaure Salz der Base repräsentirt. Am Schlusse der Operation gehen kleine Mengen derselben rothen öligen Basen über, welche man auch bei der Zersetzung von Glycocoll mit Aetzalkalien beobachtet.

Der Inhalt der Vorlage wird in viel Wasser gelöst, mit verdünnter Salzsäure neutralisirt und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Die dunkel violettroth gefärbte, krystallinische Masse wird durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Das so erhaltene Product scheidet sich aus Wasser in langen, spiessigen Krystallen aus, welche bei 157 bis 158° schmelzen. Der Schmelzpunkt des salzsauren Normalpropylamins liegt nach den Angaben von Topsoë[1]) bei 155 bis 158°.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

0,1180 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben mit $AgNO_3$ gefällt: 0,1769 g AgCl, entsprechend 0,04358 g Cl.

0,1672 g Substanz gaben mit CuO und Silber verbrannt bei 15° und 740 mm 21 ccm N, entsprechend 0,02393 g N bei 0° und 760 mm.

0,1095 g Substanz gaben mit CuO und Silber verbrannt 0,150 g CO_2 und 0,0995 g H_2O, entsprechend 0,04093 g C und 0,0110 g H.

Berechnet auf $HCl.NH_2.C_3H_7$:		Proc.	Gefunden: Proc.
N	= 14	14,65 N	14,31 N
C_3	= 36	37,69 C	37,37 C
H_{10}	= 10	10,46 H	10,04 H
Cl	= 35,5	37,20 Cl	36,94 Cl.
M	= 95,5	100,00.	

Das bei der Destillation erhaltene Product ist also zweifellos salzsaures Propylamin.

Der Process verläuft demnach wirklich im Sinne der Gleichung:

$$NH_2.CH_2.COOC_2H_5 = NH_2.C_3H_7 + CO_2.$$

[1]) Topsoë, Journ. p. Ch. 1883, S. 621.

Destillirt man salzsauren Glycocoläther dagegen mit Natronkalk, so tritt der Stickstoff vollständig als Ammoniak aus.

Salzsaurer Glycinmethyläther müsste sich bei der Destillation mit Soda ganz analog in Aethylamin und Kohlensäure umsetzen:

$$NH_2.CH_2.COO.CH_3 = NH_2.CH_2.CH_3 + CO_2.$$

Die Reaction verläuft in der That im Sinne dieser Gleichung, indessen viel weniger glatt, indem gleichzeitig sehr viel Ammoniak entsteht, so dass es sehr schwer ist, das salzsaure Aethylamin rein zu gewinnen. Da man aber durch Aetherificiren von Glycocoll mit anderen höheren Alkoholen die verschiedenen salzsauren Glycinäther erhalten kann — Curtius hat bereits den salzsauren Amyl- und Allyläther des Glycins früher beschrieben[1]) — so ist durch die Destillation dieser salzsauren Aether mit Soda ein Mittel gegeben, um auf anderem Wege häufig schwer zugängliche primäre Amine nach Belieben darzustellen.

Darstellung des freien Glycinäthers.

In den Säuresalzen der Glycocoläther sind Säure und Base ungemein innig mit einander verbunden. Neutralisirt man die salzsaure Lösung mit Soda in der Kälte bis zur alkalischen Reaction, so scheidet sich beim Eindunsten der salzsaure Aether zum grössten Theil unverändert wieder aus. Derselbe krystallisirte aus Sodalösung in langen, centimeterdicken Prismen, welche bei 144° schmolzen.

Versucht man den Aether mit kaltem, wässerigem Alkali abzuscheiden, so erhält man beim Ausschütteln mit Aether nur geringe Ausbeute. Einerseits wird hier der grösste Theil des Aethers schon in der Kälte verseift, andererseits wird derselbe, da er in wässerigen Flüssigkeiten leicht löslich ist, der letzteren durch Aether nur in geringem Maasse entzogen. Curtius hat desshalb schon Silberoxyd angewandt, um die Chlorhydrate zu zerlegen[2]), und zwar gelingt diese Zerlegung am besten, wenn man die Gegenwart von Wasser thunlichst vermeidet. Dieses gelingt, wie ich gefunden habe, am zweckmässigsten nach folgender Methode, welche zur Abscheidung des Aethyl- wie des Methyläthers in gleicher Weise anwendbar ist:

50 g durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigter und durch Trocknen bei 100° von jeder Spur überschüssiger Salzsäure befreiter

[1]) Curtius, Habilitationsschrift 1886, S. 18.
[2]) loc. cit.

salzsaurer Glycinäther werden mit 41,5 g (für den salzsauren Methyläther mit 45,5 g) ganz reinem trockenem Silberoxyd in fein zerriebenem Zustande in einen Schüttelcylinder von $^1/_2$ Liter Inhalt gebracht und 300 ccm trockener reiner Aether zugegeben. Schüttelt man die Masse mit dem Aether einige Zeit, so beginnt die Abscheidung von Chlorsilber, während aller in Freiheit gesetzte Glycinäther von dem Lösungsmittel aufgenommen wird. Die Vollendung der Operation nimmt kaum mehr als zwei Stunden in Anspruch. Hat die Abscheidung des Chlorsilbers nach etwa halbstündigem Schütteln einmal begonnen — man erkennt dies daran, dass die anfangs pulverigen, festen Bestandtheile des Cylinderinhaltes zähe an der Glaswandung zu haften beginnen — so geht dieselbe bei weiterem Schütteln sehr rasch ihrem Ende entgegen.

Der ganze Inhalt des Cylinders wird auf ein geräumiges Filter gebracht und das zurückbleibende Chlorsilber mit reinem Aether mehrmals ausgewaschen.

Da bei dem Processe:

$$2\,HCl\,.\,NH_2\,.\,CH_2\,.\,COO\,.\,C_2H_5 + Ag_2O$$
$$= 2\,NH_2\,.\,CH_2\,.\,COO\,.\,C_2H_5 + 2\,AgCl + H_2O,$$

Wasser entsteht, wird die sehr verdünnte ätherische Lösung am besten über Baryumoxyd — kohlensaures Kali und Aetzkali eignen sich weniger gut zum Trocknen — mehrere Tage stehen gelassen.

Die ätherische Lösung wird nun, nachdem man das Baryumoxyd sorgfältig abfiltrirt hat, abdestillirt. Beim Concentriren der Lösung beobachtet man die Ausscheidung einer nicht unbeträchtlichen Menge von Chorsilber, welches der Glycocoläther in ziemlicher Menge aufzulösen im Stande ist. Man unterbricht das Abdestilliren daher am besten, wenn der grösste Theil des Lösungsmittels übergegangen ist, lässt einen Tag stehen und filtrirt die vom ausgeschiedenen AgCl trübe gewordene Flüssigkeit noch einmal, ehe man den Glycinäther selbst fractionirt.

Zu erwähnen ist noch, dass jeder Ueberschuss von Silberoxyd zu vermeiden ist, da sich sonst ein Silbersalz des Glycinäthers bildet, aus welchem durch Zerlegen mit H_2S kein Aether regenerirt werden kann, da letzterer dabei sich schnell unter Bildung von Glycocoll zersetzt.

Der vom Lösungsmittel thunlichst befreite Glycinäther wird durch Destillation gereinigt, und zwar am besten bei vermindertem Luftdruck. Der Aethyläther geht auch bei gewöhnlichem Luftdruck nahezu vollständig unzersetzt über. Der Methyläther muss dagegen im Vacuum fractionirt werden, falls man eine gute Ausbeute erzielen will. Das Thermometer steigt nach dem Verdunsten der letzten Spuren des Lösungsmittels rasch in die Höhe und bleibt constant, bis der letzte Tropfen übergegangen ist, ein Beweis, dass das Silberoxyd keine

secundäre Reactionen bei der Bildung des Glycinäthers veranlasst. Im Fractionskölbchen bleibt eine kleine Menge einer festen, röthlich gefärbten Masse zurück, auf welche ich später zurückkommen werde. Die Ausbeute an reinem Aether beträgt bis 80 Proc.

Glycocolläthyläther, $NH_2 . CH_2 . COO . C_2H_5$, bildet eine wasserhelle, stark basische Flüssigkeit, welche unter 748 mm Druck bei 148 bis 149°, unter 40 mm Druck bei 65° unzersetzt siedet. Dieselbe ist mit Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroïn etc. ebenso wie mit Wasser mischbar und besitzt einen eigenthümlichen aminartigen Geruch, welcher nach Curtius[1]) an frischen Cacao erinnert. Die Dämpfe riechen stechend. Glycocolläther ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig, bildet mit Salzsäuregas dicke weisse Nebel und zieht aus der Luft mit Begierde Kohlensäure an. Beim Stehen an der Luft und in geschlossenen Gefässen verwandelt sich der Aether in eine feste weisse Masse, auf die ich im Weiteren noch zurückkommen werde. Mit reinem Aether verdünnt, lässt er sich in ganz reinem Zustande indessen längere Zeit aufbewahren. Der reine Aether wird bei —20° noch nicht fest.

1. 0,2575 g Substanz gaben mit CuO im Sauerstoffstrome verbrannt 0,445 g CO_2 und 0,2105 g H_2O, entsprechend 0,1213 g C und 0,02338 g H
2. 0,279 g gaben mit CuO im Sauerstoffstrome verbrannt 0,480 g CO_2 und 0,2254 g H_2O, entsprechend 0,1309 g C und 0,02504 g H.

   0,3305 g gaben mit CuO verbrannt bei 21° C. und 744 mm 41 ccm N, entsprechend 0,04566 g N bei 0° und 760 mm.

Berechnet auf: $NH_2 . CH_2 . COO . C_2H_5$:		Gefunden:		
	Proc.		Proc. I.	Proc. II.
$C_4 = 48$	46,60 C		47,10 C	46,91 C
$H_9 = 9$	8,73 H		9,08 H	8,97 H
$O_2 = 32$	31,08 O		—	13,81 N
$N = 14$	13,59 N		—	30,31 O
$M = 103$	100,00			100,00

Glycinmethyläther, $NH_2 . CH_2 . COO . CH_3$, bildet wie der Aethyläther eine wasserhelle Flüssigkeit, welche unter 50 mm Druck bei 54° unzersetzt, bei gewöhnlichem Luftdruck gegen 130° unter stärkerer Zersetzung als der Aethyläther siedet. Der Methyläther ist in allen seinen Eigenschaften dem Aethyläther so ähnlich, dass beide kaum von einander unterschieden werden können.

0,127 g wurden mit CuO verbrannt und gaben 0,0872 g H_2O und 0,187 g CO_2, entsprechend 0,00968 g H und 0,051 g C.

0,096 g wurden mit CuO verbrannt und gaben bei 18° C. und 744 mm 13 ccm N, entsprechend 0,01469 g N bei 0° und 760 mm.

[1]) loc. cit.

Berechnet auf: $NH_2.CH_2.COO.CH_3$:		Gefunden:
	Proc.	Proc.
$C_3 = 36$	40,44 C	40,15 C
$H_7 = 7$	7,86 H	7,62 H
$O_2 = 32$	35,98 O	36,93 O
$N = 14$	15,72 N	15,30 N
$M = 89$	100,00	100,00

Zu den Analysen wurde die frisch destillirte Substanz in Glaskügelchen eingeschmolzen. Schon nach wenig Tagen ist der Inhalt in eine feste weisse Masse verwandelt. Analysirt man den Inhalt eines solchen Kügelchens sofort nach dem Einfüllen oder nach längerem Liegen, so werden dieselben Zahlen erhalten.

Bestimmung der Dampfdichte vom Glycinäthyläther.

Die Bestimmung der Dampfdichte wurde nach Hofmann im Amylalkoholdampf ausgeführt [1]). Man muss zu den Dampfdichtebestimmungen die Aether unmittelbar vor der Operation noch einmal fractioniren, weil, wenn man das gefüllte Gläschen, ehe der Inhalt verdampft wird, einige Stunden stehen lässt, nach dem Vergasen bereits Spuren polymerisirter Substanz zurückbleiben.

1.	2.
P = 0,071 g	P = 0,072 g
V = 77 ccm	V = 78,2 ccm
B = 233,3 mm (corr.)	B = 229,5 mm (corr.)

Gefunden:			Berechnet auf $C_4H_9NO_2$:
	I.	II.	
Dichte	3,45	3,48	3,57
Moleculargewicht	99,63	100,70	103,00.

Die Zusammensetzung und Moleculargrösse des Glycinäthyläthers wird demnach durch die Formel

$$C_4H_9NO_2 = NH_2.CH_2.COO.C_2H_5$$

ausgedrückt.

Die vorhin erwähnte Eigenschaft des freien Glycinäthers, Kohlensäure aus der Luft anzuziehen, hat offenbar Curtius zu einer Beobachtung [2]) veranlasst, welche ich nicht habe bestätigen können. Derselbe giebt an, dass Glycinäther durch starke Säuren Kohlensäure

[1]) Die Dichtebestimmungen wurden im hiesigen physikalischen Laboratorium mit der gütigen Erlaubniss des Herrn Professor Dr. Wiedemann ausgeführt.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 755.

abspalte. Als er eine salpetersaure Silberoxydlösung zu der Auflösung von Glycinäther in Wasser fügte, wurde ein dichter Niederschlag von kohlensaurem Silber ausgeschieden.

Ich habe diese Versuche mit frisch destillirtem Glycinäther wiederholt und in beiden Fällen keine Abspaltung von CO_2 beobachten können. Lässt man den Aether dagegen einige Zeit an der Luft stehen und versetzt hierauf mit $AgNO_3$, so beobachtet man eine Abscheidung von Ag_2CO_3, ein Beweis, dass der Aether lebhaft Kohlensäure aus der Luft anzieht.

Concentrirte Mineralsäuren wirken schon in der Kälte verseifend auf Glycinäther ein, gerade wie wässeriges Alkali, während verdünnte Mineralsäuren die betreffenden sauren Aethersalze vollkommen regeneriren. Curtius hat diesen letzteren Umstand als Beweis dafür erbracht, dass die bei 149° siedende Flüssigkeit in der That Glycocoläther ist, da er die Verbindung noch nicht analysiren konnte. Die Krystalle, welche man beim Eindampfen mit sehr verdünnter Salzsäure gewinnt, haben, ohne umkrystallisirt zu werden, den scharfen Schmelzpunkt 144°.

Ich habe indessen noch eine Chlor- und Stickstoffbestimmung der regenerirten Substanz ausgeführt:

0,5293 g gaben mit $AgNO_3$ in wässeriger Lösung gefällt 0,5462 g AgCl, entsprechend 0,1390 g HCl.

0,2287 g gaben mit CuO verbrannt bei 7° und 721,5 mm 20,1 ccm N, entsprechend 0,02314 g N bei 0° und 760 mm.

Berechnet auf $HCl.NH_2.CH_2.COO.C_2H_5$:		Gefunden:
	Proc.	Proc.
N = 14	10,03 N	10,12 N
Cl = 35,5	25,45 Cl	25,54 Cl.

Versetzt man freien Glycinäther dagegen mit concentrirter Salzsäure, so erhitzt sich die Masse stark unter Ausstossung dicker weisser Dämpfe, der Rückstand besteht nach dem Eindampfen aus reinem Glycinchlorhydrat vom Schmelzpunkt 175°.

Glycinäther in wenig Wasser gelöst, wurde mit einer concentrirten Lösung von $AgNO_3$ versetzt; da keine Ausscheidung sich zeigte, wurde die Flüssigkeit mittelst H_2S wieder vom Silber befreit und zur Trockne verdampft. Der weisse, schön krystallisirte Rückstand schmolz bei 145° unter starker Zersetzung. Salpetersaures Glycin schmilzt nach Franchimont[1]) unter Gasentwickelung gegen 145°. Dampft man Glycinäther mit verdünnter Salpetersäure ein, so wird ebenfalls salpetersaures Glycocoll, vom Schmelzpunkt 145°, erhalten.

Obwohl sich die Angabe von Curtius, dass Glycocoläther auf Zusatz von Mineralsäuren CO_2 abspaltet, nicht bestätigt hat, so ist es

[1]) Beilstein, Handb. d. organ. Chem. 1886, **1**, 951.

doch bemerkenswerth, dass man, abgesehen vom Erhitzen von Glycinderivaten für sich oder mit Alkalien, einige Reactionen kennt, nach denen man CO_2 aus dem Glycocollmolecül eliminiren kann.

Horsford[1]) hat schon gefunden, dass, wenn man Chlorgas durch eine wässerige Lösung von Glycin leitet, Kohlensäure entweicht. In der That geht hierbei CO_2 in Strömen fort unter gleichzeitiger Bildung von sehr viel Chlorammonium.

Curtius und Lederer[2]) haben ferner vor Kurzem gefunden, dass Glycocoll beim Erhitzen mit aromatischen Aldehyden bis zum Siedepunkt der letzteren ebenfalls Kohlensäure abspaltet.

Ueber den freiwilligen Zerfall des Glycocolläthermolecüls; Bildung von Glycocollanhydrid.

Ueberlässt man reinen Glycinäther in zugeschmolzenem Rohre sich selbst, so verwandelt er sich innerhalb weniger Tage in eine feste, weisse, mikrokrystalline Masse. Dieselbe reagirt stark alkalisch und ist dadurch ausgezeichnet, dass sie, in wenig kochendem Wasser gelöst, mit Fehling'scher Lösung versetzt eine tief violettrothe, in viel Wasser gelöst eine hell zwiebelrothe Färbung giebt, eine Erscheinung, welche mit der sogenannten „Biuretreaction" vollständig übereinstimmt. Beim Kochen mit Fehling'scher Lösung verändern sich die aufgetretenen Farbenerscheinungen nicht weiter, es tritt keinerlei Reduction des Kupfersalzes ein. Der frisch destillirte Glycinäther zeigt keine Biuretreaction. Die scheinbar feste weisse Masse enthält indessen selbst nach mehreren Tagen immer noch kleine Mengen von unzersetztem Glycinäther, welchen man durch Erhitzen auf 150° abdestilliren kann. Lässt man die „Polymerisation" des Aethers, wie man diese Erscheinung nennen könnte, sich im zugeschmolzenen Rohr vollziehen, so ist nach dem Oeffnen kein Druck vorhanden, und die Analyse des Röhreninhaltes ergiebt noch die Zusammensetzung des freien Glycinäthers. Während demnach keine Gasentwickelung bei dem Processe stattfindet, wird jedoch Alkohol und sehr wahrscheinlich auch Wasser abgespalten, denn die auf Thon getrocknete rohe Masse giebt bei der Analyse von der Zusammensetzung des Aethers sehr abweichende Zahlen. Letztere lassen indessen auf keine einfache, ein-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 60, 43.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 2462.

heitliche Substanz schliessen, obwohl sie denjenigen nahe kommen, welche man bei der Verbrennung des Glycinanhydrids, $CH_2.NH.CO$, erhält.

0,109 g bei 110° getrocknete Substanz gaben mit CuO verbrannt 0,1690 g CO_2 und 0,0655 g H_2O, entsprechend 0,04609 g C und 0,00727 g H.

0,117 g bei 110° getrocknete Substanz gaben mit CuO verbrannt bei 24° und 745 mm 24,5 ccm N, entsprechend 0,024157 g N bei 0° und 760 mm.

Berechnet auf $CH_2.NH.CO$:	Gefunden:
Proc.	Proc.
42,10 C	42,28 C
5,26 H	6,67 H
24,56 N	20,64 N

Es findet indessen hier keineswegs nach der Gleichung:

$$NH_2.CH_2.COO.C_2H_5 = NH.CH_2.CO + C_2H_5OH,$$

eine glatte Spaltung von Glycocoläther in Alkohol und Glycinanhydrid statt, welche nach Curtius[1]) sofort eintritt, wenn man den in Wasser gelösten Aether einige Zeit stehen lässt, sondern die zunächst erhaltene Masse besitzt wesentlich andere Eigenschaften, wie schon aus der Biuretreaction ersichtlich ist, welche das Anhydrid ebensowenig wie das Glycin und dessen Aether giebt.

Am zweckmässigsten erhält man diese „Biuretbase", wie Curtius den Körper genannt hat, aus dem Aether dadurch, dass man das frisch destillirte Oel mit dem gleichen Volumen trockenen Chloroforms versetzt, etwa eine Woche an einem, mit Chlorcalciumrohr versehenen Rückflusskühler digerirt und die feste weisse Masse mit Aether auswäscht. Dieselbe stellte ein zartes, weisses Pulver dar, welches sich im Schmelzröhrchen bereits bei 150° dunkler färbte, bei 160° zu schmelzen begann und bei 178° völlig mit gelber Farbe unter Zersetzung geschmolzen erschien. In kaltem Wasser ist die Substanz schwer, in absolutem Alkohol sehr wenig löslich. Durch Kochen mit Wasser oder verdünntem Weingeist geht die farblose Base in Lösung und zwar tritt dabei meist plötzlich rosenrothe Färbung der Flüssigkeit ein. Die Lösungen reagiren stark alkalisch und geben intensive Biuretreaction.

Die Base wird jedoch durch wiederholtes Umkrystallisiren aus diesen Lösungsmitteln sehr rasch zersetzt, was man daran erkennt, dass die Lösungen der ausgeschiedenen Producte allmälig vollständig aufhören, die Biuretreaction zu zeigen. Es bildet sich Glycinanhydrid und daneben eine, in schwer löslichen Flocken sich ausscheidende

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 755.

Substanz, welche nach dem Abfiltriren eine Gallerte bildet, die nach dem Trocknen wie Leim zusammenschrumpft und amorph ist. Die trockenen gelblichen Stückchen, die kaum mehr in Wasser löslich, quellen aber damit auf und färben sich, mit Fehling'scher Lösung übergossen, violett roth.

Derselbe Zerfall in Glycinanhydrid, $CH_2NH.CO$, und die amorphe gallertartige Substanz tritt auf Zusatz von HCl oder Platinchlorid zu der in warmem Wasser gelösten, frisch dargestellten Base, oder durch Kochen derselben mit frisch gefälltem $Cu(OH)_2$, nur noch viel schneller ein, als durch wiederholtes Lösen in Wasser. Die von der flockigen Substanz abfiltrirten Lösungen scheiden die im Weiteren beschriebenen Verbindungen von Glycinanhydrid mit HCl, Platinchlorid oder Cu aus. Auf diese Weise wurde das salzsaure Salz des Anhydrids und dessen Platindoppelverbindung zuerst durch Einwirkung von HCl und $PtCl_4$ auf die Biuretbase dargestellt und die Zusammensetzung der letzteren durch eine vollständige Analyse festgestellt.

Ueber Glycinanhydrid und einige seiner Verbindungen.

Das Anhydrid des Glycocolls hat Curtius bereits dargestellt und seine physikalischen Eigenschaften beschrieben [1]).

Diese Substanz entsteht nach der Gleichung

$$NH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 = NH.CH_2.CO + C_2H_5.OH$$

dadurch, dass man Glycinäther mit etwa dem vierfachen Volum Wasser verdünnt einige Tage stehen lässt, worauf sich das schwer lösliche Anhydrid in Täfelchen ausscheidet.

Curtius hat schon auf die merkwürdige Thatsache aufmerksam gemacht, dass hier trotz der Gegenwart von Wasser keine Wasseraufnahme unter Glycocollbildung stattfindet. Der Zerfall des Aethers in Alkohol und Anhydrid ist indessen kein ganz glatter, nebenher wird thatsächlich unter Wasseraufnahme auch etwas Glycin gebildet, wie man sich durch Eindampfen der von den Anhydridkrystallen abfiltrirten Lösung überzeugen kann. Eine weit bessere Ausbeute an Anhydrid erzielt man, wenn man dasselbe, während der Abscheidung des Glycinäthers aus den Chlorhydraten, durch gleichzeitige Einwirkung von Wasser sich bilden lässt. Bei dieser Gelegenheit ist die Substanz auch zuerst aufgefunden worden.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 755.

Man setzt die berechnete Menge Silberoxyd zu einer mässig concentrirten, wässerigen Auflösung von salzsaurem Glycinäthyl- oder Methyläther, schüttelt, bis die Abscheidung von AgCl beendet ist und lässt das Ganze 24 Stunden stehen. Wasser und AgCl sind nun von einem dichten Brei von Glycinanhydridtäfelchen erfüllt.

Man filtrirt ab und zieht aus dem Chlorsiber das Anhydrid durch heisses Wasser, ohne viel zu kochen, aus, weil die Substanz durch anhaltendes Kochen des Wassers sehr allmälig wieder in Glycocoll übergeführt wird. Aus den erkalteten Filtraten scheidet sich ganz reines Anhydrid aus.

In der Literatur ist bis jetzt keine Analyse von diesem Körper mitgetheilt worden.

Dieselben wurden mit CuO im Sauerstoffstrome ausgeführt. Der Körper krystallisirt wasserfrei.

1. 0,2260 g auf 100° erhitzte Substanz gaben mit CuO verbrannt bei 10° und 714 mm 49,2 ccm N, entsprechend 0,05531 g N bei 0° und 760 mm.

   0,2708 g gaben mit CuO verbrannt 0,4178 g CO_2 und 0,1290 g H_2O, entsprechend 0,114 g C und 0,01433 g H.

2. 0,2520 g gaben mit CuO verbrannt 0,3912 g CO_2, entsprechend 0,1067 g C.

3. 0,3110 g gaben mit CuO verbrannt bei 721,5 mm und 7,5° 65,8 ccm N, entsprechend 0,07556 g N bei 0° und 760 mm.

   0,3630 g gaben mit CuO verbrannt 0,5679 g CO_2 und 0,1847 g H_2O, entsprechend 0,1549 g C und 0,02051 g H.

Berechnet auf C_2H_3NO:		Gefunden:		
	Proc.	Proc. I.	Proc. II.	Proc. III.
$C_2 = 24$	42,10 C	42,07 C	42,34 C	42,43 C
$H_3 = 3$	5,26 H	5,29 H	—	5,62 H
$N = 14$	24,56 N	24,47 N	—	24,30 N
$O = 16$	28,08 O	28,17 O	—	27,65 O
$M = 57$	100,00	100,00		100,00

Eine Dampfdichtebestimmung der bei raschem Erhitzen im Reagensrohre unzersetzt sublimirenden Substanz wurde von Curtius nach V. Meyer im Schwefelbade auszuführen versucht. Es zeigte sich indessen, dass theilweise Zersetzung unter Abscheidung von Kohle eingetreten war. Das Resultat ergab eine Moleculargrösse, welche dem einfachen Molecül näher stand, als dem doppelten, für welch letzteres, wie Curtius[1]) schon bemerkt hat, die physikalischen Eigenschaften der Substanz zu sprechen scheinen. Erhitzt man das Anhydrid im Schmelzröhrchen, so tritt bei 245° Bräunung, bei 260° Schwärzung ein, während bei 275° der Schmelzpunkt erreicht ist.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 755.

Verbindungen des Glycinanhydrids mit Basen, Säuren und Salzen.

Glycinanhydrid verbindet sich wie das Glycocoll mit Säuren, mit Schwermetallen und mit Salzen. Es reagirt aber nicht auf Lackmuspapier.

Löst man es in heissem Wasser auf und setzt Ammoniak zu, so scheidet sich nach dem Erkalten das unveränderte Anhydrid wieder aus; auch das Glycin verbindet sich ja nicht mit Alkalimetallen. Setzt man aber zu der wässerigen Lösung salpetersaures Silber und fügt hierauf vorsichtig Ammoniak hinzu, so scheidet sich das schwer lösliche Silbersalz aus.

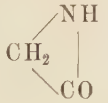
Glycinanhydridsilber, $N.Ag.CH_2.CO$, bildet ein lichtbeständiges, aus winzigen Nädelchen bestehendes Pulver, welches in heissem Wasser kaum löslich ist, durch anhaltendes Kochen mit Wasser aber unter Zersetzung und Schwärzung in Lösung geht, worauf sich aus dem Filtrate ein leicht lösliches Silbersalz in glänzenden Täfelchen abscheidet, welches sehr wahrscheinlich Glycocollsilber ist. Glycinanhydridsilber verzischt beim Erhitzen wie Schiesspulver. In Ammoniak und Salpetersäure ist es leicht löslich.

0,2187 g bei 80° getrocknetes Salz hinterliessen durch Glühen 0,1433 g Ag.

Berechnet auf $N.Ag.CH_2.CO$:		Gefunden:
$Ag = 108$	65,86 Proc. Ag.	65,51 Proc. Ag.

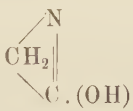
Ganz analog wie das Silbersalz wird auch eine schwer lösliche, hellblaue Kupferverbindung des Glycinanhydrids erhalten.

Die Eigenschaft, dass das Glycinanhydrid sich mit Silber und Kupfer, nicht aber mit Ammonium verbindet, macht es sehr wahrscheinlich, dass dieser Substanz die Constitution zukommt, welche durch die Formel:



ausgedrückt wird, in welcher also Silber das Wasserstoffatom der Imidogruppe ersetzen kann.

Denkbar wäre noch, dass die Abspaltung von 1 Molecül Wasser im Glycocollmolecül in der Weise zu Stande käme, dass die Constitution des Anhydrids durch die Formel:



wiedergegeben werden könnte. Letzterer Körper wäre als das Lactim, ersterer als das Lactam der Amidoessigsäure zu bezeichnen. Die Bildung von Säuresalzen und einem Platindoppelsalz sprechen dafür, dass in der Substanz noch eine Imidogruppe vorhanden ist, dass die Substanz also das Lactam der Amidoessigsäure repräsentirt. Glycinanhydrid würde demnach zum Glycocoll in derselben Beziehung stehen, wie das Pseudoisatin zur Orthoamidobenzoylameisensäure oder Isatinsäure.

Horsford [1]) spricht schon in seiner ausgezeichneten Abhandlung über das Glycocoll, in welcher er eine enorme Fülle von grösstentheils quantitativ durchgeführten Beobachtungen über den damals noch fast unbekannten Leimzucker und dessen Verbindungen niedergelegt hat, Beobachtungen, welche von späteren Bearbeitern dieses Gebietes zum Theil zu wenig gewürdigt worden sind, von einem wasserfreien Glycocoll, von welchem er ein Sulfat beschrieb und analysirte. Dasselbe hat die Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix} CH_2.NH.CO \\ CH_2.NH.CO \end{matrix}\right\} SO_4H_2,$$

und ist also schwefelsaures Glycinanhydrid. Er gewann diesen Körper durch Einwirkung von H_2SO_4 auf eine verdünnte alkoholische Lösung von Glycocoll. Als er denselben Versuch mit alkoholischer Salzsäure anstellte, erhielt er, wie, obwohl er die Verbindung nicht analysirte, aus der Beschreibung [2]) unzweifelhaft hervorgeht, das Chlorhydrat des Glycinäthyläthers, welches Kraut 30 Jahre später zuerst auf anderem Wege wieder dargestellt hat. Auch schwefelsauren Glycinäther hat Horsford schon unter Händen gehabt und sogar analysirt [3]).

Sicher ist, dass man durch Einwirkung von Mineralsäuren auf Glycin das Anhydrid der Verbindung erhalten kann. Wenn man Glycin in einem Strom von trockenem Salzsäuregas erhitzt [4]), geht Wasser fort; man erhält eine stark grün und braun fluorescirende Schmelze, aus welcher sich das Anhydrid jedoch nur unter Verlusten mit Silberoxyd isoliren lässt.

Dieselbe Schmelze erhält man, wenn man fein gepulvertes Glycin mit Phenol kocht und gleichzeitig Salzsäuregas einleitet. Wenn man indessen die Horsford'sche Arbeit durchmustert, ergiebt sich, dass diese Wasserentziehung im Glycocoll auch in wässeriger Lösung schon durch Schwefelsäure und Salzsäure, wie es scheint sogar durch Oxalsäure, und durch Salze, wie primäres Kaliumsulfat, Chlorkalium, salpetersaures Silber, salpetersaures Kalium, hervorgerufen werden kann.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **60**, 20.
[2]) Ibid. **60**, 20.
[3]) Ibid. **60**, 26.
[4]) In der ersten, nicht mehr in der zweiten Auflage von Beilstein's Handbuch der organischen Chemie findet sich diese Angabe bereits. Ich habe dieselbe indessen nirgends in der Glycocollliteratur auffinden können.

Horsford hat z. B. fünf verschiedene Verbindungen von Salzsäure mit Glycin, und von Schwefelsäure mit Glycin sogar deren sechs beschrieben und analysirt.

Betrachtet man die scheinbar oft unverständlichen Formeln für diese Substanzen genauer, so ergiebt sich sofort, dass diese Salze einfach Gemische von Säure-Glycinsalzen und Säure-Glycinanhydridsalzen in wechselnden Verhältnissen sind.

Horsford's Verbindungen des Glycins mit HCl und H_2SO_4.

I. Verbindungen mit H_2SO_4:	II. Verbindungen mit HCl:
1) $NH_2.CH_2.COOH.H_2SO_4$	1) $NH_2.CH_2.COOH.HCl$
2) — — —	2) $(NH_2.CH_2.COOH)_2.HCl$
3) $\left.\begin{matrix}(NH_2.CH_2.COOH)_5\\NH.CH_2.CO\end{matrix}\right\rangle 2\,H_2SO_4$	3) $\left.\begin{matrix}(NH_2.CH_2.COOH)_5\\NH.CH_2.CO\end{matrix}\right\rangle .4\,HCl$
4) $\left.\begin{matrix}(NH_2.CH_2.COOH)_3\\NH.CH_2.CO\end{matrix}\right\rangle H_2SO_4$	4) $\left.\begin{matrix}(NH_2.CH_2.COOH)_3\\NH.CH_2.CO\end{matrix}\right\rangle 2\,HCl$
5) — — —	5) $\left.\begin{matrix}(NH_2.CH_2.COOH)_2\\NH.CH_2.CO\end{matrix}\right\rangle 2\,HCl$
6) $\left.\begin{matrix}(NH_2.CH_2.COOH)\\NH.CH_2.CO\end{matrix}\right\rangle H_2SO_4$	6) — — —
7) $\left.\begin{matrix}NH_2.CH_2.COOH\\(NH.CH_2CO)_2\end{matrix}\right\rangle H_2SO_4$	7) — — —
8) $(NH.CH_2.CO)_2.H_2SO_4$.	8) — — —

Von den Verbindungen entsprechen sich 1) 3) 4) in beiden Reihen vollkommen. 8) ist das erwähnte schwefelsaure Glycinanhydrid.

An Stelle des 8) entsprechenden salzsauren Glycinanhydrids erhielt Horsford, wie schon erwähnt, in Folge der Einwirkung von Alkohol salzsauren Glycinäther.

Salzsaures Glycinanhydrid erhält man aber in zarten, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 129 bis 130°, wenn man das reine Anhydrid mit concentrirter Salzsäure kocht und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, in welchem es schwer löslich ist. In Wasser ist es viel schwerer löslich als das HCl-Glycocoll, welch' letzteres erst gegen 180° schmilzt.

Salzsaures Glycinanhydrid wurde auch durch Verdunsten der in Wasser gelösten Biuretbase mit verdünnter Salzsäure erhalten und durch den Schmelzpunkt mit der aus dem Anhydrid selbst erhaltenen identificirt.

Salzsaures Glycinanhydrid-Platinchlorid, $(NH.CH_2.CO)_4(HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$, wurde aus der Biuretbase durch Eindunsten der wässerigen Lösung mit HCl und $PtCl_4$ in haselnussgrossen, orangegelben, durchsichtigen Krystallen erhalten. Das Salz ist in Wasser ziemlich, in Alkohol weniger leicht löslich. Das Krystall-

wasser entweicht bei 130° erst vollständig, indem sich die Substanz gleichzeitig goldigbraun färbt. Wenig über diese Temperatur tritt völlige Zersetzung ein.

1. 0,13695 g wasserhaltiges über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben 0,17386 g AgCl, entsprechend 0,043 g Cl.

   0,24063 g Substanz gaben mit CuO verbrannt 0,1200 g CO_2 und 0,08855 g H_2O, entsprechend 0,03273 g C und 0,009835 g H.

   0,2775 g Substanz gaben mit CuO bei 18° und 724 mm 21,1 ccm N, entsprechend 0,02319 g N bei 0° und 760 mm.

   0,128 g Substanz gaben auf 130° erhitzt und dann geglüht 0,01 g H_2O und 0,036 g Pt.

2. 0,114 g Substanz gaben auf 130° erhitzt und dann geglüht 0,0095 g H_2O und 0,031 g Pt.

Berechnet auf $(NH.CH_2.CO)_4(HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$:		Gefunden:	
	Proc.	Proc. I.	Proc. II.
$C_8 = 96$	13,83 C	13,60 C	—
$H_{20} = 20$	2,88 H	3,23 H	—
$N_4 = 56$	8,07 N	8,36 N	—
$O_7 = 112$	16,00 O	15,27 O	—
$Cl_6 = 203$	30,83 Cl	31,41 Cl	—
Pt = 197	28,39 Pt	28,13 Pt	27,19 Pt
M = 684	100,00	100,00	
$3H_2O = 54$	7,78 H_2O	7,81 H_2O	8,33 H_2O.

Durch Versetzen einer Auflösung von reinem Anhydrid in verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid wurde dasselbe Salz erhalten:

0,3282 g dieses über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben geglüht 0,0922 g Pt.

Berechnet auf $(NH.CH_2.CO)_4(HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$:		Gefunden:
	Proc.	Proc.
Pt = 197	28,39 Pt	28,08 Pt.

Für die Annahme, dass dem Glycinanhydrid die doppelte Moleculargrösse seiner einfachsten Zusammensetzung zukommt, scheint auch die ungewöhnliche Zusammensetzung dieses Platinsalzes zu sprechen, in welchem zwei Atome Anhydrid jedesmal durch ein Molecül HCl gesättigt werden. Ob das salzsaure Salz selbst die entsprechende Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}NH.CH_2.CO\\NH.CH_2.CO\end{matrix}\right\}HCl$ besitzt, ist noch nicht nachgewiesen worden.

Destillirt man Glycinäther bei gewöhnlichem oder vermindertem Luftdruck, so hinterbleibt im Fractionskolben, wie früher schon er-

wähnt wurde, ein gelb bis rosa gefärbter krystallinischer Rückstand, welcher durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Thierkohle gereinigt werden kann.

Die so erhaltene, neutral reagirende Substanz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und giebt die Biuretreaction nicht mehr. Sie ist dem Anhydrid in ihren Eigenschaften sehr ähnlich, sublimirt auch wie dieses, krystallisirt aber stets in winzigen, seideglänzenden Nadelbüschelchen, während schon beim Umkrystallisiren eine sehr geringe Menge Substanz in centimeterlangen, schmalen Tafeln erhalten wird. Die Analyse dieses nicht weiter untersuchten Körpers führte zu der Formel:

$$C_9 H_{13} N_5 O_4.$$

0,2225 g gaben mit CuO verbrannt 0,3439 g CO_2 und 0,1117 g H_2O, entsprechend 0,0937 g C und 0,012 g H.

0,1575 g gaben mit CuO verbrannt bei 22° C. und 745 mm 38,5 ccm N, entsprechend 0,04273 g N bei 0° und 760 mm.

Berechnet auf $C_9 H_{13} N_5 O_4$:			Gefunden:
		Proc.	Proc.
C_9	= 108	42,35 C	42,14 C
H_{13}	= 13	5,29 H	5,57 H
N_5	= 70	27,45 N	27,13 N
O_4	= 64	24,91 O	25,16 O
M	= 255	100,00	100,00

Aus den beschriebenen Beobachtungen über den Glycocoläther ist ersichtlich, wie enorm verschieden dieses einfache Glycinderivat von der Muttersubstanz selbst ist. Dieser Körper ist, wie aus der Bestimmung seiner Moleculargrösse hervorgeht, ein Derivat des einfachen Glycinmolecüls. Die Grundzüge der Glycinnatur, der Charakter einer Amidosäure, ist noch erhalten. Der Aether verbindet sich, wie das Glycin selbst, mit Schwermetallen, mit Säuren und mit Salzen.

Während aber die Amidoessigsäure eine schön krystallisirende Substanz ist, welche erst bei 232° schmilzt, ist der zugehörige Aethyläther bei — 20° C. noch eine leicht bewegliche, flüchtige Flüssigkeit. Während die Säure mit den stärksten Mineralsäuren und concentrirtesten Alkalilaugen zum Sieden erhitzt werden kann, ohne dass irgend welche Zersetzung eintritt, genügt schon ein Tropfen Wasser, um ihren Aether in Glycocollanhydrid und Alkohol zu spalten. Ja noch mehr, ohne dass irgend ein Reagenz mit Glycinäther in Berührung kommt, ist die an und für sich unzersetzt destillirende, flüchtige Substanz in wenig Stunden in einen festen, weissen Körper, in eine hochschmelzende, starke Basis umgewandelt, welche die Biuretreaction der Peptone aufweist und sich unter dem Einfluss von Wasser und Säuren unter Abscheidung eines leimartigen Körpers zersetzt.

Die Physiologen haben das Glycocoll im Organismus noch nicht als solches finden können, trotzdem es in grossen Mengen darin vorhanden sein muss, indem wir es in der Gestalt zahlreicher Substitutionsproducte den thierischen Organismus unausgesetzt verlassen sehen. Wenn dieses Glycocoll wirklich in der Gestalt, in welcher es sich in den Präparatenschränken vorfindet, im Organismus aufgespeichert wäre, so wäre allerdings sehr zu verwundern, wenn man es, trotz seiner eminent beständigen, charakteristischen Eigenschaften, aus demselben nicht isoliren könnte. Wenn man aber bedenkt, dass dasselbe im Organismus jedenfalls im Statu nascendi auftritt, in diesem Zustande aber zweifelsohne eine noch unendlich viel grössere Beweglichkeit in seinem Molecüle besitzen muss, als in der schon sehr labilen Form seiner Aether, wenn man ferner in Betracht zieht, dass nach den neuesten Untersuchungen über Proteïnstoffe[1]) es sehr wahrscheinlich die Aldehyde der Amidosäuren, diese an und für sich schon unbeständigsten und dadurch reactionsfähigsten Formen aller organischen Verbindungen sind, welche die complicirten Molecüle von Eiweiss und Leim aufbauen, so wird man nicht mehr darüber erstaunen, dass das Glycocoll im Organismus als solches nicht vorhanden ist.

[1]) Buchner und Curtius, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 850.

Vorliegende Arbeit ist im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Privatdocenten Dr. Curtius ausgeführt worden.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdocent Dr. Curtius, sowie Herrn Professor Dr. O. Fischer für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung an dieser Stelle meinen innigsten Dank auszusprechen.

Erlangen, im August 1887.

Franz Goebel.